

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003063

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

---

(51)Int.Cl. G03G 9/08

---

(21)Application number : 11-068490

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1999

(72)Inventor : NAKAMURA MINORU  
KUROSE KATSUNOBU  
YASUNO MASAHIRO  
TSUTSUI CHIKARA  
FUKUDA HIROYUKI

---

(30)Priority

Priority number : 10104425    Priority date : 15.04.1998    Priority country : JP

---

## (54) NONMAGNETIC TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonmagnetic toner for developing an electrostatic latent image excellent in transferability and capable of forming a good image not only in a low speed region but also in a high speed region.

SOLUTION: The nonmagnetic toner has an average circularity of  $\geq 0.960$ , a standard deviation of circularity of  $\leq 0.040$  and surface properties satisfying the inequality  $D/d50 \geq 0.40$ , wherein  $d50$  is the weight average particle diameter of the toner,  $D=6/(\rho \cdot S)$ ,  $\rho$  is the true density ( $\text{g/cm}^3$ ) of the toner and  $S$  is the BET specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) of the toner. When the toner is compressed under  $1 \text{ kg/cm}^2$ , sticking stress is  $\leq 6 \text{ g/cm}^2$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3063

(P2000-3063A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

データベース (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-68490

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(31) 優先権主張番号 特願平10-104425

(32) 優先日 平成10年4月15日 (1998.4.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 中村 稔

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 黒瀬 克宜

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用非磁性トナー

(57) 【要約】

【課題】 低速領域だけでなく、高速領域においても良好な画像を形成できる転写性に優れた静電潜像現像用非磁性トナーを提供すること。

【解決手段】 平均円形度が0.960以上、円形度の標準偏差が0.040以下であり、表面性状が条件式

[1]:  $D/d_{50} \geq 0.40$  (但し、 $d_{50}$ はトナーの重量平均粒径、 $D=6/(\rho \cdot S)$ であり、 $\rho$ はトナーの真密度 ( $g/cm^3$ )、 $S$ はトナーのBET比表面積

( $m^2/g$ )を表す。)を満たし、 $1kg/cm^2$ 圧縮時の付着応力が $6g/cm^2$ 以下であることを特徴とする

静電潜像現像用非磁性トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均円形度が0.960以上、円形度の標準偏差が0.040以下であり、表面性状が以下の条件式[1]：

$$D/d_{50} \geq 0.40$$

（但し、 $d_{50}$ はトナーの重量平均粒径、 $D = 6 / (\rho \cdot S)$ であり、 $\rho$ はトナーの真密度（ $g/cm^3$ ）、 $S$ はトナーのBET比表面積（ $m^2/g$ ）を表す。）を満たし、 $1 kg/cm^2$ 圧縮時の付着応力が $6 g/cm^2$ 以下であることを特徴とする静電潜像現像用非磁性トナー。

【請求項2】 前記 $D/d_{50}$ が0.40～0.80であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像用非磁性トナー。

【請求項3】 前記付着応力が2～6  $g/cm^2$ であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像用非磁性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる静電潜像現像用トナー、詳しくは非磁性現像方式に用いられる静電潜像現像用非磁性トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、複写機やプリンタなどの画像形成装置としてフルカラー画像形成装置の要望が高まっている。フルカラー画像形成装置としては、感光体上に形成された各色のトナー像を中間転写体に順次転写して一旦保持し、その後一括して用紙上に再度転写する方式がよく知られている。

【0003】また、近年、電子写真の分野では、高画質化が様々な角度から検討されており、中でも、トナーの小径化および球形化が極めて有効であるとの認識が高まっている。しかし、トナーの小径化が進むにつれて転写性が低下し、貧弱な画像となってしまう傾向が見られる。一方、トナーを球形化することにより転写性が改善されることが知られている（特開平9-258474号公報）。

【0004】このような状況の中、カラー複写機やカラープリンタの分野では、さらに画像形成の高速化も望まれている。

【0005】そこで、球形トナーを用いて高画質化を図りつつ、高速化も達成しようという試みもなされている。上記の方式を採用した装置において高速化を達成しようとする、用紙が転写部を通過する所要時間を短縮するため、従来と同様の転写能力を得ようとする、と転写圧を上げる必要がある。しかしながら、転写圧を上げると、転写時にその圧力によってトナーが凝集して良好な転写を行うことができず、形成画像中に中抜けが発生するという問題が生じている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、低速領域だけでなく、高速領域においても良好な画像を形成できる転写性に優れた静電潜像現像用非磁性トナーを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均円形度が0.960以上、円形度の標準偏差が0.040以下であり、表面性状が以下の条件式[1]：

$$D/d_{50} \geq 0.40$$

（但し、 $d_{50}$ はトナーの重量平均粒径、 $D = 6 / (\rho \cdot S)$ であり、 $\rho$ はトナーの真密度（ $g/cm^3$ ）、 $S$ はトナーのBET比表面積（ $m^2/g$ ）を表す。）を満たし、 $1 kg/cm^2$ 圧縮時の付着応力が $6 g/cm^2$ 以下であることを特徴とする静電潜像現像用非磁性トナーに関する。

【0008】本発明のトナーにおいては、1個1個のトナー粒子を球形化し、その形状のばらつきを低減することにより良好なトナー流動性を確保し、また、 $D/d_{50}$ を規定して表面平滑性を高めることにより粒子の割れを抑制して粒子強度を高め、さらに付着応力を低減することによりトナー粒子同士の凝集を抑制することができる。このため、良好なトナーの流動性および被転写体への移動性が確保され、転写性が顕著に向上することから、中抜け等の画像ノイズのない良好な画像を提供することができ、画像形成の高速化にも容易に対応することができると考えられる。また、本発明のトナーは形状の揃った球形形状を有するため、帯電の立ち上がり特性が向上し、帯電量分布のシャープ化が達成できることから、帯電不良によるカブリ等のノイズも少なく、画像品位の向上が図れる。さらには、選択現像等の現象（特定の粒径・帯電量のトナーから先に消費されていく現象）等が発生せず、耐刷時においても安定的なトナー品質が確保できる。また、本発明によってなるトナーを用いれば、現像性、転写性の効率が上がる為、マシンの設定条件のウィンドウが広がる。

【0009】本発明のトナーは、平均円形度が0.960以上、好ましくは0.965以上であり、円形度の標準偏差が0.040以下、好ましくは0.035以下である。平均円形度が0.960未満になったり、円形度標準偏差が0.040を越えると、流動性の低下による転写性の悪化によって中抜けが発生し、画像形成の高速化を図ることができず、また、規定の付着応力の確保が困難になる。

【0010】本明細書中、平均円形度とは次式：

【数1】

$$\text{平均円形度} = \frac{\text{粒子の投影面積に等しい円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

により算出される値の平均値であり、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」は

フロー式粒子像分析装置(FPIA-1000またはFPIA-2000;東亜医用電子株式会社製)を用いて水分散系で測定を行って得られる値をもって示している。1に近い程、真円に近いことを示している。このように平均円形度は、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」から求められるため、当該値はトナー粒子の形状、すなわち粒子表面の凹凸状態を正確に反映する指標となる。また、平均円形度はトナー粒子3000個の平均値として得られる値であるため、本発明における平均円形度の信頼性は極めて高\*

$$D/d_{50} \geq 0.40 \quad \text{但し}$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径( $\mu\text{m}$ );  $d_{50}$ は粒径別相対重量分布の50%相当粒径(重量平均粒径)( $\mu\text{m}$ );  $\rho$ はトナーの真密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ); SはトナーのBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )をそれぞれ表す。)を満たしている。好ましくは $D/d_{50}$ は0.40~0.80、より好ましくは0.45~0.70である。この $D/d_{50}$ は、トナー粒子表面状態を示す指標であり、上記値を有するトナーであれば、細孔部を中心にしてトナーが割れた、凹部に外添剤として加えられる流動化剤であるシリカ等が埋め込まれたり、また凸部が削られて微粉が発生するなどの不都合が生じない。一方、当該値が0.40未満であると、トナーの割れや外添剤の埋め込みによる流動性の低下に伴って転写性が悪化する。また、流動化剤によって適切な凸部を形成しトナーの帯電性を向上させる観点から、 $D/d_{50}$ は0.80以下であることが好ましい。

【0013】ここでBET比表面積は、フローソープ2300型(島津製作所社製)で測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【0014】粒径別相対重量分布の50%相当粒径(重量平均粒径)( $d_{50}$ )は、コールタマルチサイザ(コールタカウンタ社製)により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【0015】真密度( $\rho$ )はトナーの真密度をいい、空気比較式比重計(ベックマン社製)により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【0016】さらに本発明のトナーは $1\text{kg}/\text{cm}^3$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $5.5\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。 $1\text{kg}/\text{cm}^3$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ を越えると転写部においてトナー粒子同士の凝集が生じ、複写画像上に中抜けが発生するだけでなく、一成分現像方式を採用した現像時にはトナー規制

\*い。なお、本明細書中において、平均円形度は上記装置によって測定されなければならないというわけではなく、原理的に上式に基づいて求めることができる装置であればいかなる装置によって測定されてもよい。

【0011】円形度の標準偏差は円形度分布における標準偏差を指し、当該値は上記フロー式粒子像分析装置によって平均円形度と同時に得られる。当該値が小さいほどトナー粒子形状がそろっていることを意味する。

【0012】また、本発明のトナーは表面性状が以下の条件式[1]:

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad [1]$$

ブレードにおいて固着が発生し、現像スリーブ上にトナー薄層が良好に形成されず、画像品質が低下する。また、付着応力は $2.0\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることが、各色のトナーを重ねて転写してフルカラー画像を得る際に、トナーの飛散による転写乱れを防止する観点から好ましい。

【0017】トナーの付着応力とは、粉体層の圧縮・引張特性計測装置(アグロボット:ホソカワミクロン社製)を用い、下記条件下で上下2分割の円筒セル内に一定量の粉体を充填し、粉体を $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で保持した後、上部セルを持ち上げ粉体層が破断されたときの最大引張応力( $\text{g}/\text{cm}^2$ )をいう。

【0018】測定条件:

サンプル量:  $6\text{g}$

環境温度:  $23^\circ\text{C}$

湿度:  $50\%$

セル内径:  $25\text{mm}$

セル温度:  $25^\circ\text{C}$

30 バネ線径:  $1.0\text{mm}$

圧縮速度:  $0.1\text{mm}/\text{sec}$

圧縮応力:  $1\text{kg}/\text{cm}^2$

圧縮保持時間:  $60\text{秒}$

引張速度:  $0.4\text{mm}/\text{sec}$

【0019】なお、付着応力は、上記と同様の原理法則によって求められるのであれば、特に上記機種で測定されなければならないということを意味しない。

【0020】付着応力はトナーの平均円形度、円形度の標準偏差および流動化剤の種類や添加量によって調整することができる。付着応力を低下させるには、平均円形度を高くする、円形度の標準偏差を小さくする、比表面積の小さい流動化剤を使用する、流動化剤の添加量を増加させる等の手法が有効であり、これらの手法を組み合わせることで上述した付着応力が得られるように調節する。

【0021】本発明のトナーは、少なくともバインダー樹脂、および着色剤から構成されている。

【0022】バインダー樹脂としては、トナー構成用バインダー樹脂として使用される熱可塑性樹脂を用いることができるが、本発明においては、ガラス転移点が $50 \sim 75^\circ\text{C}$ 、軟化点が $80 \sim 160^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が1

000~30000および重量平均分子量/数平均分子量が2~100である樹脂を用いることが好ましい。

【0023】特に、フルカラートナー（黒トナーを含む）を目的とするときは、ガラス転移点50~75℃、軟化点80~120℃、数平均分子量2000~30000および重量平均分子量/数平均分子量が2~20である樹脂を使用するのがよい。

【0024】トナーバインダ樹脂成分としては、より好ましくは、上記特性を有し、酸価2~50KOHmg/g、好ましくは3~30KOHmg/gのポリエステル系樹脂を使用する。このような酸価を有するポリエステル系樹脂を用いることによって、カーボンブラックを含む各種顔料や荷電制御剤の分散性を向上させるとともに、十分な帯電量を有するトナーとすることができる。酸価が2KOHmg/gより小さくなると上述した効果が小さくなり、また酸価が50KOHmg/gより大きくなると環境変動、特に湿度変動に対するトナー帯電量の安定性が損なわれる。

【0025】ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られたポリエステル樹脂が使用可能である。

【0026】多価アルコール成分のうち2価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0027】3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0028】また、多価カルボン酸成分のうち2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル

酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルが挙げられる。

【0029】3価以上のカルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0030】また、本発明においてはポリエステル系樹脂として、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、これら両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびスチレン系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られた樹脂も好適に使用可能である。なお、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとは、換言すれば縮重合反応およびラジカル重合反応の両反応に使用し得るモノマーである。即ち縮重合反応し得るカルボキシ基とラジカル重合反応し得るビニル基を有するモノマーであり、例えばフマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0031】ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては上述した多価アルコール成分および多価カルボン酸成分が挙げられる。

【0032】またビニル系樹脂の原料モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリ

ル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。ビニル系樹脂の原料モノマーを重合させる際の重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化化合物系重合開始剤等が挙げられる。

【0033】透光性が要求されるフルカラーは従来、分子量分布のシャープなシャープメルトタイプの樹脂が使用され、このような樹脂を使用することにより、光沢のあるビクトリアル画像が再現された。しかしながら、近年、通常のオフィスカラー等においては、光沢度を落とした画像が要求されるケースも出てきている。このような要求に対しては、例えば、樹脂の分子量分布を高分子側に広げることにより達成できる。また、その具体的方策の一つとして分子量の異なる2種以上組み合わせて用いることにより達成でき、最終的に組み合わせてなる樹脂物性が、ガラス転移温度50～75℃、軟化点80～120℃、数平均分子量2500～30000および重量平均分子量/数平均分子量が2～20であれば好適に使用できる。光沢度を落として使用する場合には、重量平均分子量/数平均分子量の値を4以上に設定し、熔融粘度曲線を傾かせることにより、定着温度に対する光沢度制御領域を広げることが可能となる。

【0034】その他、特にフルカラートナーにおいては、エポキシ系樹脂も好適に使用できる。本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロヒドリンとの重縮合物などが好適に使用できる。例えば、エポミックR362、R364、R365、R367、R369（以上 三井石油化学工業社製）、エ

ポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017（以上 東都化成社製）、エビコート1002、1004、1007（以上シエル化学社製）等、市販のものも使用できる。

【0035】なお、本発明において樹脂の軟化点はフローテスター（CFT-500：島津製作所社製）を用い、ダイスの細孔（径1mm、長さ1mm）、加圧20kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度6℃/minの条件下で1cm<sup>3</sup>の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。ガラス転移点は示差走査熱量計（DSC-200：セイコー電子社製）を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20～120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標準されたN/10水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。また分子量（数平均分子量、重量平均分子量）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりスチレン換算により算出した値を示している。

【0036】さらに、本発明のトナーには耐オフセット性等の特性を向上させるためにワックスを含有させてもよい。このようなワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サゾールワックス、モンタン系エステルワックス、フィッシュアトロブシワックス等を挙げることができる。このようにトナーにワックスを含有させる場合は、その含有量をバインダー樹脂100重量部に対して0.5～5重量部とすることがフィルミング等の問題を生じることなく添加による効果を得る上で好ましい。

【0037】なお、耐オフセット性向上の観点からポリプロピレンワックスを含有させることが好ましく、またスミア性（自動原稿送り時あるいは両面複写時に片面に既に画像が形成された用紙の紙送りの際にローラで画像が擦られて画像にじみや汚れ等の画質低下を起こす現象）を向上させる観点からはポリエチレンワックスを含有させることが好ましい。上述した観点から特に好ましいポリプロピレンワックスは160℃における熔融粘度が50～300cps、軟化点が130～160℃および酸価が1～20KOHmg/gであるポリプロピレンワックスであり、また特に好ましいポリエチレンワックスは、160℃における熔融粘度が1000～8000cpsおよび軟化点が130～150℃であるポリエチレンワックスである。即ち、上記熔融粘度、軟化点および酸価を有するポリプロピレンワックスは上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによ

る問題を生じることなく耐オフセット性の向上を達成することができる。特にポリエステル樹脂をバインダー樹脂として使用する場合には、酸化型ワックスを使用することが好ましい。

【0038】酸化型ワックスとしては、ポリオレフィン系の酸化型ワックス、カルナバワックス、モンタワックス、ライスワックス、フィッシャー・トロブシュワックスが挙げられる。

【0039】ポリオレフィン系ワックスであるポリプロピレン系ワックスとしては、低分子量のポリプロピレンは硬度が小さい為、トナーの流動性を低下させる欠点を持っており、この欠点を改良する為に、カルボン酸または酸無水物で変性したものが好ましい。特に、低分子量ポリプロピレン系樹脂を(メタ)アクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上の酸モノマーで変性した変性ポリプロピレン樹脂が好適に使用できる。該変性ポリプロピレンは、例えばポリプロピレン系樹脂に(メタ)アクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上の酸モノマーを過酸化触媒存在下もしくは無触媒下でグラフトあるいは付加反応することにより得られる。変性ポリプロピレンを使用する場合には、酸価が0.5~30KOHmg/g好ましくは1~20KOHmg/gである。

【0040】上記酸化型ポリプロピレンワックスとしては、市販されているものでは、三洋化成工業社製のビスコール200TS(軟化点140℃、酸価3.5)、ビスコール100TS(軟化点140℃、酸価3.5)、ビスコール110TS(軟化点140℃、酸価3.5)等が使用できる。

【0041】酸化型ポリエチレンとして市販されているものでは、三洋化成工業社製のサンワックスE300(軟化点103.5℃、酸価22)、サンワックスE250P(軟化点103.5℃、酸価19.5)、三井石油化学工業社製のハイワックス4053E(軟化点145℃、酸価25)、405MP(軟化点128℃、酸価1.0)、310MP(軟化点122℃、酸価1.0)、320MP(軟化点114℃、酸価1.0)、210MP(軟化点118℃、酸価1.0)、220MP(軟化点113℃、酸価1.0)、220MP(軟化点113℃、酸価1.0)、4051E(軟化点120℃、酸価12)、4052E(軟化点115℃、酸価20)、4202E(軟化点107℃、酸価17)、2203A(軟化点111℃、酸価30)等が使用できる。

【0042】カルナバワックスを使用する場合は、微結晶のものが良く、酸価が0.5~10KOHmg/g好ましくは1~6KOHmg/gのものである。

【0043】モンタワックスは、一般的に鉱物より精製されたモンタン系エステルワックスを指しカルナバワックス同様微結晶であり、酸価が1~20KOHmg/g

g好ましくは3~15KOHmg/gである。

【0044】ライスワックスは米ぬかワックスを空気酸化したものであり、酸価が5~30KOHmg/gであることが好ましい。

【0045】フィッシャー・トロブシュワックスは、石炭より合成石油を炭化水素合成法により製造する際、副生するワックスで例えばサゾール社製の商品名「サゾールワックス」として市販されているものである。またこれとは別に天然ガスを出発原料とするフィッシャー・トロブシュワックスも低分子量成分が少なくトナーに用いた場合の耐熱性に優れる為、好適に使用できる。

【0046】フィッシャー・トロブシュワックスの酸価としては、0.5~30KOHmg/gの物が使用でき、サゾールワックスの中では、特に酸価が3~30KOHmg/gを有する酸化タイプのもの(商品名、サゾールワックスA1、A2等)が好適に使用できる。また、上記熔融粘度および軟化点を有するポリエチレンワックスも上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく定着画像表面の摩擦係数を低減させてスミア性の向上を達成することができる。なお、ワックスの熔融粘度はブルックフィールド型粘度計により測定した。

【0047】また、フルカラートナー用の着色剤としては、公知の顔料及び染料が使用される。例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ラングブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー185、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を挙げることができる。これら着色剤の添加量としてはバインダー樹脂100重量部に対して2~10重量部が好適である。

【0048】本発明のトナーには、目的に応じて帯電制御剤や上記ワックス等の添加剤を結着樹脂中に添加して用いることができる。例えば、帯電制御剤としては、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体の如き高分子酸、第4級アクモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を添加することができる。

【0049】さらに、本発明のトナーは、トナー粒子を調整した後の後処理剤として各種有機/無機微粒子を混

合添加することが好ましい。無機の微粒子としては、炭化けい素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独であるいは組み合わせて用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子においては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコンオイル、シリコンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコンオイル、さらにアミノ基や第4級アルミニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコンオイル等の処理剤で公知の方法で表面処理されていることが好ましい。

【0050】有機微粒子としては乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、(メタ)アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種有機微粒子を用いることもできる。この有機微粒子はクリーニング助剤としての機能も有する。

【0051】チタン酸金属塩等の比較的大径の無機微粒子ならびに各種有機微粒子は、疎水化処理してもしなくても良い。これら後処理剤の添加量はトナー粒子100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは、0.5～3重量部が好適であるが、トナー粒子製造時に既に無機微粒子が添加されている場合、例えば、後述するように熱処理前に無機微粒子が添加されている場合は、熱処理前と熱処理後で適宜添加量を調整して使用することが好ましい。

【0052】トナー粒子に外添混合される後処理剤としては、BET比表面積が $1\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ の無機微粒子を用いることが好ましい。トナーの流動性を向上させる観点からは、後処理用の無機微粒子としてBET比表面積が $100\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $130\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いる。この無機微粒子は公知の疎水化剤によって疎水化処理されていることが好ましい。

【0053】また、トナーの環境安定性および耐久安定

性を向上させる観点からは、無機微粒子としてBET比表面積が $1\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim 90\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $5\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いる。なお、上述した流動性向上用の無機微粒子と安定性向上用の無機微粒子とを併用する場合には、両者のBET比表面積の差が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上となるようにすることが好ましい。

【0054】本発明のトナーは、前記の物性を制御することができる方法であれば、いかなる方法によって製造されてもよいが、本発明においては上記したバインダー樹脂、着色剤、その他所望の添加剤を、従来の方法で混合、混練、粉碎、分級し、所望の粒径を有するトナー母粒子を得、得られた粒子を瞬間的加熱処理することが好ましい。以下、トナー母粒子の製造方法として混練-粉碎法を採用する場合について説明するが、本発明においては、従来から公知の乳化分散造粒法、乳化重合法、懸濁重合法等の湿式法を採用してトナー母粒子を得、得られた粒子を瞬間的加熱処理してもよい。

【0055】瞬間的加熱処理前のトナー母粒子の重量平均粒径としては $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 9\text{ }\mu\text{m}$ であり、また、重量平均粒径の2倍( $2d_{50}$ )以上の粒径の含有割合は0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、重量平均粒径の $1/3$ ( $d_{50}/3$ )以下の粒径の含有割合は5個数%以下、好ましくは4個数%であることが望ましい。この段階で得られる粒子は瞬間加熱処理された後でも、その粒径分布はほとんど変わらない。

【0056】分級工程は、本発明での瞬間加熱処理を施した後、行っても良い。この際、粉碎工程で使用する粉碎装置として被粉碎粒子を球形化できる粉碎装置を用いることにより、この後で処理する瞬間的熱処理の制御が行いやすくなるが好ましい。このような装置として、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)等を挙げることができる。また、分級工程で使用する分級装置として被処理粒子を球形化できる分級装置を用いることにより、円形度等の制御が容易になる。このような分級装置としてティンブレックス型分級機(ホソカワミクロン社製)等を挙げることができる。

【0057】また、本発明において好ましく行われる瞬間的加熱処理と組み合わせて各種現像剤の表面改質装置における各種処理と組み合わせても良い。これら表面改質装置としては、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロンコスモスシステム(川崎重工業社製)、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)等の高速気流中衝撃法を応用した表面改質装置、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、メカノミル(岡田精工社製)等の乾式メカノケミカル法を応用した表面改質装置、ディスバーコート(日清エンジニアリング社製)、コートマイザー(フロイント産業社製)の湿式コーティング法を応用した表面

改質装置を適宜、組み合わせて使用できる。

【0058】本発明においては、瞬間的加熱処理を施すことにより、混練-粉碎法で得られたトナー母粒子の形状を球状でかつ均一な形状に制御し、さらには、トナー表面の平滑性を上げ、付着応力を低減することができる。このことにより転写性、帯電の均一性ならびに画像性能に優れ、また、現像剤中の特定の粒径・形状成分、また、特定の帯電量を有するトナーから先に消費されるといった選択現象が発生せず、長期にわたって安定した画像性能を達成するトナーを提供できる。

【0059】また、本発明においてなるトナーは近年要求の高い、高画質、低消費（色材高充填型）、省エネルギー定着方式に適した低軟化点のバインダ樹脂を主成分とし、色材部数を高充填した小粒径トナーにおいても、トナー担持体（キャリア、現像スリーブ、現像ローラー等）、感光体、転写部材に対する付着性が適正化され移動性に優れる。さらに流動性に優れ、帯電の均一性が向上され、長期に渡って安定した耐久特性を有する。

【0060】本発明において瞬間的加熱処理は、熱風中にトナー粒子を圧縮空気により分散噴霧することにより、トナーを熱により表面改質することがより好ましい。本発明において規定する上記物性を容易に制御することができるためである。

【0061】本発明において瞬間的加熱処理を行うに際して好ましい装置の概略構成図を図1および図2を用いて説明する。図1に示す如く、熱風発生装置101にて調製された高温高圧エア（熱風）は導入管102を経て熱風噴射ノズル106より噴射される。一方、トナー粒子105は定量供給器104から所定量の加圧エアによって導入管102'を経て搬送され、前記熱風噴射ノズル106の周囲に設けられた試料噴射室107へ送り込まれる。

【0062】試料噴射室107は、図2に示す如く、中空のドーナツ形状をしており、その内壁には複数の試料噴射ノズル103が等間隔に配置されている。試料噴射室107へ送り込まれたトナー粒子は、噴射室107で拡散して均等に分散した状態となり、引き続き送り込まれてくるエアの圧力によって複数の試料噴射ノズル103から熱風気流中へ噴射される。

【0063】また試料噴射ノズル103の噴出流が熱風気流を横切ることがないように試料噴射ノズル103に所要の傾きを設けておくことが好ましい。具体的には、トナー噴出流が熱風気流にある程度沿うように噴射することが好ましく、トナー噴出流と熱風気流の中心領域の流れ方向とのなす角度が20°〜40°、好ましくは25°〜35°が好ましい。40°よりも広いとトナー噴出流が熱風気流を横切るように噴射されることになり、他のノズルから噴射されたトナー粒子と衝突してトナー粒子の凝集が発生し、一方、20°よりも狭いと熱風中に取り込まれないトナー粒子が発生し、トナー粒子の形状が

不均一となる。

【0064】また、試料噴射ノズル103は複数本必要であり、少なくとも3本以上、4本以上が好ましい。複数本の試料噴射ノズルを使用することによって熱風気流中へのトナー粒子の均一な分散が可能となり、トナー粒子1つ1つの加熱処理を確実に行うことができる。試料噴射ノズルから噴出された状態としては、噴出時点で広く拡散し、他のトナー粒子と衝突することなく熱風気流全体へ分散されることが望ましい。

10 【0065】このようにして噴射されたトナー粒子は高温の熱風と瞬間的に接触して均質に加熱処理される。ここで瞬間的とは、処理温度並びにトナー粒子の熱風気流中での濃度により異なるが、必要なトナー粒子の改質（加熱処理）が達成され、かつトナー粒子同士の凝集が発生しない時間であり、通常2秒以下、好ましくは1秒以下がよい。この瞬間的時間は、トナー粒子が試料噴射ノズルから噴射され、導入管102'に導入されるまでのトナー粒子の滞留時間として表わされる。この滞留時間が2秒を越えると合一粒子が発生しやすくなる。

20 【0066】次いで、瞬間加熱されたトナー粒子は直ちに冷却風導入部108から導入される冷風によって冷却され、装置器壁へ付着したり粒子同士凝集したりすることなく導入管102'を経てサイクロン109により捕集され、製品タンク111に貯まる。トナー粒子が捕集された後の搬送エアはさらにバグフィルター112を通過して微粉が除去された後、ブロー113を経て大気中へ放出される。なお、サイクロン109は冷却水が流れている冷却ジャケットを設け、トナー粒子の凝集を防止することが好ましい。

30 【0067】その他、瞬間的加熱処理を行うに重要な条件としては、熱風風量、分散風量、分散濃度、処理温度、冷却風温度、吸引風量、冷却水温度である。

【0068】熱風風量とは、熱風発生装置101により供給される熱風の風量である。この熱風風量は、多くする方が熱処理の均一性、処理能力を向上させる意味で好ましい。

40 【0069】分散風量とは、加圧エアによって、導入管102'に送り込まれる風量のことである。その他の条件にもよるが、この分散風量は、押さえて熱処理した方が、トナー粒子の分散状態が向上、安定する為好ましい。

【0070】分散濃度とは、熱処理領域、具体的にはノズル吐出領域でのトナー粒子の分散濃度をいう。好適な分散濃度はトナー粒子の比重によって異なり、分散濃度を各トナー粒子の比重で割った値が、50〜300g/m<sup>3</sup>、好ましくは50〜200g/m<sup>3</sup>で処理することが好ましい。

50 【0071】処理温度とは、熱処理領域での温度をいう。熱処理領域では中心から外側に向け温度勾配が実状存在するが、この温度分布を低減して処理することが好

ましい。装置面からは、スタビライザー等により風を安定化層流状態で供給することが好ましい。分子量分布のシャープなバインダー樹脂、例えば重量平均分子量/数平均分子量が2~20を有するバインダー樹脂を使用し、てなる非磁性トナーにおいては、バインダー樹脂のガラス転移点+100℃以上~ガラス転移点+300℃のピーク温度範囲で処理することが好ましい。より好ましくはバインダー樹脂のガラス転移点+120℃以上~ガラス転移点+250℃のピーク温度範囲で処理する。なお、ピーク温度範囲とはトナーが熱風と接触する領域での最高温度をいう。

【0072】トナー粒子にワックスを添加すると合一粒子が発生しやすくなる。そのため、熱処理前に流動化処理（特に大粒径成分の流動化剤）を多めに設定することが好ましい。処理時の分散濃度を低めに設定する等のチューニングが形状並びに形状のバラツキを押さえた均一なトナー粒子を得る上で重要となる。この操作は分子量分布の比較的広いタイプのバインダー樹脂を使用しているときや、球形度を高めようとして、処理温度を高め

【0073】冷却風温度とは、冷却風導入部108から導入される冷風の温度である。トナー粒子は瞬間的加熱処理後、トナー粒子の凝集あるいは合一が発生しない温度領域まで瞬時に冷却すべく、冷却風によりガラス転移点以下の雰囲気下に戻すことが好ましい。この為、冷却風の温度は、25℃以下、好ましくは15℃以下、さらに好ましくは、10℃以下で冷却する。しかしながら、必要以上に温度を下げると条件によっては結露が発生する可能性があり、逆に副作用が生じるので注意が必要である。かかる瞬間的加熱処理では、次に示す装置内の冷却水による冷却と併せて、バインダー樹脂が溶融状態にある時間が非常に短いため、粒子相互および熱処理装置の器壁への粒子付着がなくなる。この結果、連続性生産時の安定性に優れ、製造装置の清掃頻度も極端に少なくでき、また、収率を高く安定的に制御できる。

【0074】吸引風量はブロアー113により処理されたトナー粒子をサイクロンに搬送する為のエア量をいう。この吸引風量は、多くする方が、トナー粒子の凝集性を低減させる意味で好ましい。

【0075】冷却水温度とは、サイクロン109、114ならびに導入管102に設けられている冷却ジャケット内の冷却水の温度をいう。冷却水温度は、25℃以下、好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下である。

【0076】瞬間的加熱処理を行うに際して、得られるトナーの平均円形度、円形度標準偏差、表面平滑性および付着応力を一層容易に制御するためには、以下の工夫を施すことがより好ましい。

【0077】①熱風気流中に供給するトナー粒子量を一定に制御し、脈動等が発生させないこと。このために

は；

(i) 図1中、115で使用されるテーブルフィーダーおよび振動フィーダー等を複数種組み合わせ使用して、定量供給性を高める。テーブルフィーダーおよび振動フィーダーを使用して、精度の高い定量供給を行うことができれば、微粉碎あるいは分級工程を連結し、そのままオンラインで熱処理工程にトナー粒子を供給することも可能となる；

(ii) トナー粒子を圧縮空気で供給後、熱風中に供給する前に、トナー粒子を試料供給室107内で再分散させ、均一性を高める。例えば、二次エアにより再分散させる、バッファ部を設けてトナー粒子の分散状態を均一化する、または同軸二重管ノズル等で再分散させる等の手段を採用する；

【0078】②熱風気流中に噴霧供給した際のトナー粒子の分散濃度を最適化かつ均一に制御すること。このためには；

(i) 熱風気流中への供給は、全周方向から均一に、かつ、高分散状態で投入する。より具体的には分散ノズルから供給する場合には、スタビライザ等を有するノズルを使用し、個々のノズルから分散されるトナー粒子の分散均一性を向上させる；

(ii) 熱風気流中のトナー粒子の分散濃度を均一化する為、ノズル本数は、前記したように少なくとも3本以上、好ましくは、4本以上とできる限り多くし、かつ、全周方向に対して、対称形で配置する。360度全周領域に設けられたスリット部から均一にトナー粒子を供給してもよい；

【0079】③すべての粒子に対して、均一な熱エネルギーがかかる様、トナー粒子が処理される領域での熱風の温度分布がなき様制御され、かつ、熱風が層流状態に制御されていること。このためには；

(i) 熱風を供給する熱源の温度バラツキを低減すること；

(ii) 熱風供給前の直管部分をできる限り長くしたりする。または、熱風供給口付近に熱風を安定化させる為のスタビライザを設けることも好ましい。さらに、図1に例示した装置構成は、開放系であり、そのため外気と接する方向に熱風が拡散する傾向にある為、熱風の供給口を必要に応じて絞っても良い；

【0080】④トナー粒子が熱処理中に均一分散状態が保持できるだけの流動化処理されていること。このためには；

(i) トナー粒子の分散・流動性を確保する為、トナー粒子の粒径の1/20以下、好ましくは、1/50以下の各種有機/無機微粒子を使用することが好ましい。特に、BET比表面積が100~350m<sup>2</sup>/gの疎水化処理されてなる無機微粒子（第1無機微粒子）が好ましい。このような第1無機微粒子の材料としては、前述の無機微粒子材料が使用可能であるが、特に疎水性シリカ

を用いることがより好ましい。添加量についてはトナー粒子100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは、0.3～3重量部添加される；

(ii) 分散・流動性を向上させる為の混合処理は、トナー粒子表面に均一かつ強く固定化されない付着した状態で存在することが好ましい；

【0081】⑤トナー粒子表面が熱を受けた時点でもトナー粒子表面に各トナー粒子間のスペーサ効果が保持でき軟化しない粒子がトナー粒子表面に存在させること。このためには；

(i) 上記④で示した各種有機／無機微粒子と比較して大き目の粒径を有し、かつ、処理温度で軟化しない各種有機／無機微粒子を添加することが好ましい。特に、BET比表面積が50～100m<sup>2</sup>/gの疎水処理されてなる無機微粒子（第2無機微粒子）が好ましい。このような第2無機微粒子の材料としては、前述の無機微粒子材料が使用可能であるが、特に疎水性のシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛を用いることがより好ましい。トナー粒子表面の本粒子の存在により、熱を受け始めた後においても、トナー粒子表面が完全な樹脂成分のみの表面とはならず、トナー粒子間においてスペーサ効果をもたらす、トナー粒子同士の凝集・合一を防止する。さらには、付着応力の低減にも大きく寄与し、トナー凝集を防止する；さらに、

(ii) 第2無機微粒子の添加量はトナー粒子100重量部に対して、0.3～5重量部、好ましくは0.5～3重量部であり、第1無機微粒子との合計量としては0.4～10重量部、好ましくは0.8～6重量部とすることが望ましい。また、第1および第2無機微粒子を併用する場合は、両者の比表面積の差が30m<sup>2</sup>/g以上になるようにする。このようにしてトナー粒子に混合された無機微粒子は、瞬間加熱処理によってトナー粒子表面に固定される。

【0082】⑥熱処理品の捕収は、熱を発生させないよう制御されてなること。このためには；

(i) 熱処理ならびに冷却されてなる粒子は、配管系（特にアール部分）ならびに通常トナー粒子の捕収で使用されているサイクロンで発生する熱を押さえる為、チラーでの冷却をすることが好ましい。

【0083】⑦熱の処理に寄与できる樹脂成分が少なく、また比較的比重の大きいトナーの処理においては、熱処理される空間を円筒状に囲い、実質的に処理される時間を増加させたり、複数回の処理を行うことが好ましい。

【0084】以上のようにして得られる本発明のフルカラー現像用トナーは、像担持体上に形成されたトナー像の中間転写体上への押圧転写を各色毎に重ねて行った後、中間転写体上に転写されたトナー像を記録部材上に押圧転写することを含むフルカラー画像形成方法において有効に使用される。すなわち、本発明の上記トナーを

用いたフルカラー画像形成方法においては1次および2次転写時にトナー画像の中抜けやトナーの飛び散りが起こらず、フルカラー複写画像に画像カブリが発生せず、転写性、追従性（移動性）に優れている。また、トナー担持体上でのトナー選別（形状粒径等）が発生せず、長期的に渡って安定した画像が得られる。さらに本発明のトナーはトナー形状ならびに表面平滑性が高いため、ストレスに対して強く、後処理剤の埋没およびトナーの割れによる微粉発生が低減できる。これは、近年要求されている低温定着性、OHP透光性に対応できる軟化点の低い樹脂を用いても要求性能（品質）に対して向上が図れることを示している。また、プリンタ等の画像形成装置におけるシステムスピードアップ、ライフアップに対してもオペレーティングウィンドウが拡大できる。

【0085】上記のフルカラー現像用トナーを用いたフルカラー画像形成方法を、以下の図3に示す公知のフルカラー画像形成装置を用いて説明する。なお、以下のフルカラー画像形成装置においては、像担持体として感光体が、中間転写体として無端状の中間転写ベルトが、記録部材としてシート状記録紙が使用されている。

【0086】図3において、フルカラー画像形成装置は、概略、矢印a方向に回転駆動される感光体ドラム10と、レーザ走査光学系20と、フルカラー現像装置30と、矢印b方向に回転駆動される無端状の中間転写ベルト40と、給紙部60とで構成されている。感光体ドラム10の周囲には、さらに、感光体ドラム10の表面を所定の電位に帯電させる帯電ブラシ11、および感光体ドラム10上に残留したトナーを除去するクリーナーブレード12aを備えたクリーナー12が設置されている。本実施例では、球形トナーにおいてのクリーニング性能の信頼性を確保する為、ブラシクリーニング方式によるクリーナーに変更して実験を行った。

【0087】レーザ走査光学系20はレーザダイオード、ポリゴンミラー、fθ光学素子を内蔵した周知のもので、その制御部にはC（シアン）、M（マゼンタ）、Y（イエロー）、Bk（ブラック）ごとの印字データがホストコンピュータから転送される。レーザ走査光学系20は各色ごとの印字データを順次レーザビームとして出力し、感光体ドラム10上を走査露光する。これにより、感光体ドラム10上に各色ごとの静電潜像が順次形成される。

【0088】フルカラー現像装置30はY、M、C、Bkの非磁性トナーからなる一成分系トナーを収容した4つの色別現像装置31Y、31M、31C、31Bkを一体化したもので、支軸81を支点として時計回り方向に回転可能である。各現像装置は現像スリーブ32、トナー規制ブレード34を備えている。現像スリーブ32の回転により搬送されるトナーは、ブレード34と現像スリーブ32との圧接部（間隙）を通過させることにより帯電される。

【0089】イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナー、それぞれを収容させる現像装置の設置位置については、当該フルカラー画像形成装置が文字等の線図画像の複写を目的としたものか、あるいは写真画等のような各色の濃淡のある画像の複写を目的としたものかによって異なるが、例えば、文字等の線図画像の複写を目的とする場合には、ブラックトナーとして光沢性（艶性）を有しないものを使用するとき、当該ブラックトナー層がフルカラー複写画像上において最上位に形成されると違和感が生じるため、フルカラー複写画像上、最上位にブラックトナー層が形成されないようブラックトナーを現像装置に装填させることが好ましい。この場合において、最も好ましくは、ブラックトナーは複写画像上において当該ブラックトナー層が最下位に形成されるべく、1次転写時においては中間転写体上にブラックトナー層が最上位に形成されるよう装填される。このとき、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー（カラートナー）には、1次転写におけるそれぞれの層の形成順序が1～3番目のいずれかになるように任意に現像装置に装填されればよい。

【0090】中間転写ベルト40は支持ローラ41、42およびテンションローラ43、44に無端状に張り渡され感光体ドラム10と同期して矢印b方向に回転駆動される。中間転写ベルト40の側部には図示しない突起が設けられ、この突起をマイクロスイッチ45が検出することにより、露光、現像、転写等の作像処理が制御される。中間転写ベルト40は回転自在な1次転写ローラ46に押圧されて感光体ドラム10に接触している。この接触部が1次転写部T<sub>1</sub>である。また、中間転写ベルト40は支持ローラ42に支持された部分で回転自在な2次転写ローラ47が接触している。この接触部が2次転写部T<sub>2</sub>である。

【0091】さらに、前記現像装置30と中間転写ベルト40の間のスペースにはクリーナー50が設置されている。クリーナー50は中間転写ベルト40上の残留トナーを除去するためのブレード51を有している。このブレード51及び前記2次転写ローラ47は中間転写ベルト40に対して接離可能である。

【0092】給紙部60は、画像形成装置本体1の正面側に開放可能な給紙トレイ61と、給紙ローラ62と、タイミングローラ63とから構成されている。記録シートSは給紙トレイ61上に積載され、給紙ローラ62の回転によって1枚ずつ図中右方へ給紙され、タイミングローラ63で中間転写ベルト40上に形成された画像と同期をとって2次転写部へ送り出される。記録シートの水平搬送路65は前記給紙部を含んでエアサクシオンベルト66等で構成され、定着器70からは搬送ローラ72、73、74を備えた垂直搬送路71が設けられている。記録シートSはこの垂直搬送路71から画像形成装置本体1の上面へ排出される。

【0093】ここで、上記フルカラー画像形成装置のプリント動作について説明する。プリント動作が開始されると、感光体ドラム10および中間転写ベルト40が同じ周速度で回転駆動され、感光体ドラム10は帯電ブラシ11によって所定の電位に帯電される。

【0094】続いてレーザ走査光学系20によってシアン画像の露光が行われ、感光体ドラム10上にシアン画像の静電潜像が形成される。この静電潜像は直ちに現像装置31Cで現像されると共に、トナー画像は1次転写部で中間転写ベルト40上に転写される。1次転写終了直後に現像装置31Mが現像部Dへ切り換えられ、続いてマゼンタ画像の露光、現像、1次転写が行われる。さらに、現像装置31Yへの切り換え、イエロー画像の露光、現像、1次転写が行われる。さらに、現像装置31Bkへの切り換え、ブラック画像の露光、現像、1次転写が行われ、1次転写ごとに中間転写ベルト40上にはトナー画像が重ねられていく。

【0095】最終の1次転写が終了すると、記録シートSが2次転写部へ送り込まれ、中間転写ベルト40上に形成されたフルカラートナー画像が記録シートS上に転写される。この2次転写が終了すると、記録シートSはベルト型接触加熱定着器70へ搬送され、フルカラートナー画像が記録シートS上に定着されてプリンタ本体1の上面に排出される。

【0096】本発明のフルカラートナーは、現像装置が上記のようにトナー規制ブレードと現像スリーブとの圧接部を通過させることによりトナーの帯電が行われる1成分現像方式を採用していても、またはキャリアとの摩擦によりトナーの帯電が行われる2成分現像方式を採用していても有効に使用され得る。一般に、トナー粒子にかかるストレスは2成分現像方式より1成分現像方式の方が大きいため、1成分現像方式で使用されるトナーは、2成分現像方式で使用するトナー以上に耐ストレス性が要求される。また、現像の方法は接触現像、非接触現像いずれの場合にも好適に使用できる。本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明する。

【0097】

【実施例】（ポリエステル樹脂Aの製造例）温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン（2，2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（PO）、ポリオキシエチレン（2，0）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（EO）およびテレフタル酸（TPA）をモル比4：6：9に調整して重合開始剤（ジブチル錫オキシド）とともに入れた。これをマントルヒーター中において窒素雰囲気下にて、攪拌加熱しながら加熱することにより反応させた。そして、この反応の進行は、酸価を測定することにより追跡した。所定の酸価に達した時点で反応を終了させて室温まで冷却し、ポリエステル樹脂を

得た。得られたポリエステル樹脂を1mm以下に粗砕したものを以下のトナーの製造で用いた。なお、ここで得られたポリエステル樹脂Aの軟化点( $T_m$ )は110.3℃、ガラス転移点( $T_g$ )は68.5℃、酸価は3.3 KOHmg/g、水酸価は28.1 KOHmg/g、数平均分子量( $M_n$ )は3300、重量平均分子量( $M_w$ )/数平均分子量( $M_n$ )は4.2であった。

\*

\*【0098】(ポリエステル系樹脂BおよびCの製造例)ポリエステル樹脂Aの製造例において、表1のモル比でアルコール成分および酸成分に変更する以外は同様にして樹脂B、Cを得た。なお、FAはフマル酸を、TMAはトリメリット酸を表す。

【0099】

【表1】

ポリエステル樹脂	アルコール成分			酸成分			$M_n$	$M_w/M_n$	$T_g$ (℃)	$T_m$ (℃)	酸価 (KOHmg/g)	水酸価 (KOHmg/g)
	PO	EO	GL	FA	TPA	TMA						
A	4.0	6.0	—	—	9.0	—	3300	4.2	68.5	110.3	3.3	28.1
B	5.0	5.0	—	5.0	4.0	—	3800	3.0	68.3	102.8	3.8	28.7
C	3.0	7.0	—	—	7.0	2.0	2800	2.3	59.5	101.8	1.3	60.4

【0100】(顔料マスターバッチの製造)以下フルカラートナーの製造に使用する顔料は、それぞれ、実施例で使用する熱可塑性樹脂とC. I. Pigment Yellow180 (クラリアント社製)、C. I. Pigment Blue15-3 (大日本インキ化学社製)またはC. I. Pigment Red184 (大日本インキ化学社製)とを重量比で7:3の割合で加圧ニーダーに仕込み、120℃で1時間混練した。冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、顔料含有率30wt%のイエロー、シアン、マゼンタの顔料マスターバッチを得た。

【0101】(フルカラートナーの製造例)

製造例 Y-1~Y-2

樹脂製造例で得られたポリエステル樹脂A 90.7重量部に対して、イエローのマスターバッチ13.3重量部と荷電制御剤としてサリチル酸の亜鉛錯体(E-8 4:オリエント化学工業社製)2.0重量部、酸化型低分子量ポリプロピレン(100TS:三洋化成社製;軟化点140℃、酸価3.5)2重量部をヘンシェルミキサーで十分混合した後、2軸押し出し混練機(PCM-30:池貝鉄工社製)の排出部を取り外したものを使用して、熔融混練した後冷却した。得られた混練物を冷却プレスローラーで2mm厚に圧延し、冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉碎した。その後、機械式粉碎機(KTM:川崎重工業社製)で平均粒径10~12μmまで粉碎し、さらに、ジェット粉碎機(IDS:日本ニューマチック工業社製)で平均粒径6.8μmまで粉碎粗粉分級した後、微粉分級をローター型分級機(ティンブレックス型分級機タイプ:100ATP:ホソカワミクロン社製)を使用して重量平均粒径( $d_{50}$ )7.1μm、重量平均粒径( $d_{50}$ )の2倍( $2d_{50}$ )以上の重量%が、0.1%、かつ重量平均粒径の1/3( $d_{50}/3$ )以下の個数%が、3.2%のイエロートナー粒子(Y-1)を得た。また、本トナー粒子(Y-1)の平均円形度は、0.943、円形度の標準偏差が、0.039であった。

【0102】このトナー粒子(Y-1)100重量部に対して、疎水性シリカ(TS-500:キャボジル社製、BET比表面積225m<sup>2</sup>/g、pH6.0)0.5重量部と、疎水性シリカ(AEROSIL 90G (日本アエロジル社製)のヘキサメチレンジシラザン処理品;BET比表面積65m<sup>2</sup>/g、pH6.0、疎水化度96%)(#90 HMDS)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速40m/sec、60秒間)混合処理した後、図1に示す構成を有する瞬間加熱装置により、以下の条件で熱による表面改質を行ない、イエロートナー粒子(Y-2)を得た。

【0103】(表面改質処理の条件)(熱処理装置条件1)

現像剤供給部: テーブルフィーダー+振動フィーダー  
分散ノズル: 4本(全周に対して、各90度の対称形配置)  
噴出角度: 30度  
熱風風量: 800L/min  
分散風量: 55L/min  
吸引風量: -1200L/min  
分散濃度: 100g/m<sup>3</sup>  
処理温度: 250℃  
滞留時間: 0.5秒  
冷却風温度: 15℃  
冷却水温度: 10℃

【0104】これらのトナー粒子にBET比表面積170m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粒子(R-974:日本アエロジル社製)0.5重量部およびBET比表面積9m<sup>2</sup>/gのチタン酸ストロンチウム微粒子0.5重量部を加えてヘンシェルミキサーにて周速40m/secにて3min混合した後、目開き106μmの篩で篩ってイエロートナー(Y-1)および(Y-2)を調整した。

【0105】製造例 Y-3~Y-5

トナーの製造例Y-2において、熱処理の温度条件をそれぞれ順に150℃、200℃、300℃に変更する以

外は同様の方法・組成により、イエロートナー（Y-3～Y-5）を得た。

【0106】製造例 C-1～5ならびにM-1～5  
トナーの製造例Y-1～5において、顔料マスターバッチをそれぞれシアンならびにマゼンタ顔料のものに変更する以外は同様の組成方法により、トナーC-1～5ならびにM-1～5を得た。

【0107】製造例 Bk-1

トナーの製造例Y-1において、ポリエステル樹脂Aの量を100重量部に変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック（モーガルL；キャボット社製）4重量部に変更する以外は同様の組成方法により、トナーBk-1を得た。

【0108】製造例 Bk-2

トナーの製造例Y-2において、ポリエステル樹脂Aの量を100重量部に変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック（モーガルL；キャボット社製）4重量部に変更し、熱処理の温度条件を250℃に変更する以外は同様の組成方法により、トナーBk-2を得た。

【0109】製造例 Bk-3～5

トナーの製造例Bk-2において、熱処理の温度条件をそれぞれ順に150℃、250℃、300℃に変更する以外は同様の方法・組成により、トナー（Bk-3～5）を得た。

【0110】製造例 Y-6

トナーの製造例Y-2において、ポリエステル樹脂Aをポリエステル樹脂Bと樹脂Cを20：80の割合でブレンドしたものに変更する以外は同様の組成方法により、トナーY-6を得た。

【0111】製造例 C-6ならびにM-6

トナーの製造例Y-6において、顔料マスターバッチをそれぞれシアンならびにマゼンタ顔料のものに変更する以外は同様の組成方法により、トナーC-6ならびにM-6を得た。

【0112】製造例 Bk-6

トナーの製造例Y-6において、ポリエステル樹脂Bの量を20重量部、ポリエステル樹脂Cの量を80重量部にそれぞれ変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック（モーガルL；キャボット社製）4重量部に変更する以外は同様の組成方法により、トナーBk-6を得た。

【0113】製造例 Y-7

トナーの製造例Y-2において、熱処理前の流動化処理（前処理）の量を疎水性シリカ（TS-500；キャボット社製）0.5重量部と、疎水性シリカ（AEROSIL 90 G（日本アエロジル社製）のヘキサメチレンジシラザン処理品；BET比表面積65 m<sup>2</sup>/g、疎水化度96%）（#90 HMDS）0.5重量部にする以外は、同様の組成方法によりトナー粒子Y-7を得た。

【0114】このトナー粒子にBET比表面積170 m

<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粒子（R-974；日本アエロジル社製）0.5重量部およびBET比表面積9 m<sup>2</sup>/gのチタン酸ストロンチウム微粒子0.5重量部を加えてヘンシェルミキサーにて周速40 m/secにて3 min混合した後、目開き106 μmの篩で篩ってイエロートナー（Y-7）を調整した。

【0115】製造例 Y-8

トナー粒子Y-7に、熱処理後の流動化処理（後処理）で疎水性シリカ（TS-500；キャボット社製、BET比表面積225 m<sup>2</sup>/g）0.5重量部とチタン酸ストロンチウム（BET比表面積9 m<sup>2</sup>/g）0.5重量部を添加混合してトナーY-8を得た。

【0116】製造例 C-7ならびにM-7

顔料マスターバッチをそれぞれシアンならびにマゼンタ顔料のものに変更する以外はトナーの製造例Y-7と同様の組成方法により、トナーC-7ならびにM-7を得た。

【0117】製造例 C-8ならびにM-8

トナーの製造例C-7ならびにM-7においてそれぞれ、熱処理後の流動化処理（後処理）を疎水性シリカ（TS-500；キャボット社製、BET比表面積225 m<sup>2</sup>/g）0.5重量部とチタン酸ストロンチウム（BET比表面積9 m<sup>2</sup>/g）0.5重量部に変更する以外は同様の方法組成により、トナーC-8ならびにM-8を得た。

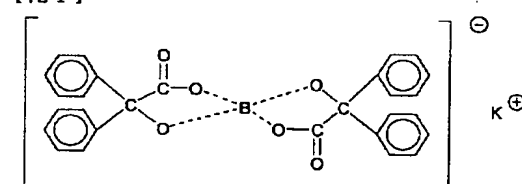
【0118】製造例 Bk-7～8

トナーの製造例Y-7～8においてそれぞれ、ポリエステル樹脂Aの量を100重量部に変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック（モーガルL；キャボット社製）4重量部に変更する以外は同様の方法組成により、トナーBk-7～8を得た。

【0119】製造例 Y-9

ポリエステル樹脂A 89.5重量部に対し、イエローの顔料マスターバッチ15重量部並びに化合物

【化1】



で示されるホウ素化合物1重量部およびトルエン400重量部を超音波ホモジナイザー（出力400 μA）を用いて30分間混合して溶解・分散させることにより着色樹脂溶液を調整した。

【0120】一方、分散安定剤として4重量%の水酸化りん酸カルシウムを含有する水溶液1000重量部にラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬社製）0.1重量部を溶解させることにより水性分散液を調整した。上記水性分散液100重量部をTKオートホモミキサー（特殊機

化工業社製)により、4200rpmで撹拌している中に上記着色樹脂溶液50重量部を滴下し、着色樹脂溶液の液滴を水性分散液中に懸濁させた。この懸濁液を60℃、100mmHgの条件下で5時間放置することにより、液滴からトルエンを除去し、着色樹脂粒子を析出させた。次いで濃硫酸により、水酸化リン酸カルシウムを溶解した後、濾過と水洗を繰り返し行った。この後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート:日清エンジニアリング社製)により、75℃で着色剤粒子の乾燥を行い、イエロートナー粒子(Y-9)を得た。

【0121】このトナー粒子にBET比表面積170m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粒子(R-974;日本アエロジル社製)0.5重量部およびBET比表面積9m<sup>2</sup>/gのチタン酸ストロンチウム微粒子0.5重量部を加えてヘンシェルミキサーにて周速40m/secにて3min混合した後、目開き106μmの篩で篩ってイエロートナー(Y-9)を調整した。

#### 【0122】製造例 C-9、M-9

トナー粒子(Y-9)の製造において、顔料のマスターバッチをイエローのものからそれぞれシアンならびにマゼンタに変更する以外は、同様の組成・方法によりトナー(C-9、M-9)を得た。

#### 【0123】製造例 Y-10

トナー粒子(Y-1)100重量部に対して、疎水性シリカ(RX200;日本アエロジル社製;BET比表面積140m<sup>2</sup>/g)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速40m/sec、180秒間)混合処理した後、図1に示す構成を有する瞬間加熱装置により、以下の条件で熱による表面改質を行い、イエロートナー粒子(Y-10)を得た。

【0124】(表面改質処理の条件)(熱処理装置条件2)

現像剤供給部: テーブルフィーダー  
分散ノズル: 2本(全周に対して、対称形配置)  
噴出角度: 45度  
熱風風量: 620L/min  
分散風量: 68L/min  
吸引風量: -900L/min  
分散濃度: 150g/m<sup>3</sup>  
処理温度: 250℃  
滞留時間: 0.5秒  
冷却風温度: 30℃  
冷却水温度: 20℃

【0125】このトナー粒子にBET比表面積170m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粒子(R-974;日本アエロジル社製)0.5重量部およびBET比表面積9m<sup>2</sup>/gのチタン酸ストロンチウム微粒子0.5重量部を加えてヘンシェルミキサーにて周速40m/secにて3min混合した後、目開き106μmの篩で篩ってイエロートナー(Y-10)を調整した。

#### 【0126】製造例 Y-11~Y-13

トナーの製造例Y-10において、熱処理の温度条件をそれぞれ順に150℃、200℃、300℃に変更する以外は同様の方法・組成により、イエロートナー(Y-11~Y-13)を得た。

#### 【0127】製造例 C-10~13ならびにM-10~13

顔料マスターバッチをそれぞれシアンならびにマゼンタ顔料のものに変更する以外はトナーの製造例Y-10~13と同様の組成方法により、トナーC-10~13ならびにM-10~13を得た。

#### 【0128】製造例 Bk-10~13

トナーの製造例Bk-2において、熱処理前の流動化処理(前処理)で疎水性シリカ(RX200;日本アエロジル社製;BET比表面積140m<sup>2</sup>/g)1.0重量部を添加し、熱処理の条件をトナーの製造例Y-10~13の条件とする以外は同様の組成方法でそれぞれトナーBk-10~13を得た。

#### 【0129】製造例 Bk-9

20 ポリエステル樹脂Aの量を100重量部に変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック(モーガルL;キャボット社製)4重量部に変更する以外はトナーの製造例Y-9と同様の組成方法により、トナーBk-9を得た。

#### 【0130】製造例 Y-14

30 トナー粒子(Y-1)100重量部に対して、疎水性シリカ(RX200;日本アエロジル社製;BET比表面積140m<sup>2</sup>/g)1.2重量部を添加し、ヘンシェルミキサー(周速40m/sec、180秒間)で混合処理した後、トナーの製造例Y-2と同じ熱処理条件で熱による表面改質を行い、イエロートナー粒子(Y-14)を得た。

【0131】このトナー粒子100重量部にBET比表面積225m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粒子(TS-500;キャボット社製)0.2重量部、BET比表面積65m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ(AEROSIL90G(日本アエロジル社製)のヘキサメチルジシラザン処理品)0.5重量部およびBET比表面積9m<sup>2</sup>/gのチタン酸ストロンチウム微粒子0.5重量部を加えてヘンシェルミキサーにて周速40m/secにて3min混合した後、目開き106μmの篩いで篩ってイエロートナー(Y-14)を調整した。

#### 【0132】製造例 C-14ならびにM-14

顔料マスターバッチをそれぞれシアンならびにマゼンタ顔料のものに変更する以外はトナーの製造例Y-14と同様の組成方法により、シアントナーC-14ならびにマゼンタトナーM-14を得た。

#### 【0133】製造例 Bk-14

50 ポリエステル樹脂Aの量を100重量部に変更し、顔料マスターバッチをカーボンブラック(モーガル;キャボット

ト社製) 4重量部に変更する以外はトナーの製造例Y-14と同様の組成方法により、ブラックトナーBk-14を得た。

【0134】以上のようにして得られたトナーについて、前処理条件(無機微粒子種およびその添加量(重量部))、熱処理装置条件、熱処理温度(°C)、後処理条件(無機微粒子種およびその添加量(重量部))、トナー重量平均粒径( $d_{50}$ )( $\mu\text{m}$ )、重量平均粒径の2倍以上の粒子の含有割合( $>2d_{50}$  (wt%))、重量平均粒径の1/3以下の粒子の含有割合( $<d_{50}/3$  (個数%) )、平均円形度、円形度標準偏差(SD)、トナー表面形状性( $D/d_{50}$ )、真密度( $\rho$ )、トナーのB\*

\*ET比表面積(S) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、付着応力( $\text{g}/\text{cm}^2$ )を表2~5中にまとめた。

【0135】なお平均粒径、その分布については、コールタマルチサイザー11(コールタカウンタ社製)を用い、アパチャーチューブ径50 $\mu\text{m}$ で測定することにより求めた。

【0136】平均円形度、SD値については、フロー式粒子像分析装置(FPIA-2000:東亞医用電子社製)を用いて水分散系で測定した。

【0137】

【表2】

	トナー	前処理 TS500/ #90BMS	熱処理 装置 条件	熱処理 温度	後処理 R974/チタ	円形度		$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$>2d_{50}$ (重量%)	$<d_{50}/3$ (個数%)	比表面積	$\rho$	$D/d_{50}$	付着 応力
						平均 円形度	標準 偏差SD							
比較例	Y-1	—	—	—	0.5/0.5	0.943	0.039	7.1	0.1	3.2	2.11	1.1	0.36	14.3
実施例	Y-2	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.981	0.026	7.1	0.1	2.8	1.41	1.1	0.54	5.1
比較例	Y-3	0.5/1.0	1	150	0.5/0.5	0.945	0.037	7.1	0.1	3.1	1.98	1.1	0.39	7.5
実施例	Y-4	0.5/1.0	1	200	0.5/0.5	0.961	0.034	7.1	0.1	2.9	1.47	1.1	0.52	5.4
実施例	Y-5	0.5/1.0	1	300	0.5/0.5	0.990	0.018	7.2	0.1	2.7	1.32	1.1	0.57	5.0
実施例	Y-6	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.980	0.028	7.2	0.1	2.6	1.44	1.1	0.53	5.3
実施例	Y-7	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.41	1.1	0.54	5.6
実施例	Y-8	0.5/0.5	1	250	TS500/チタ 0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.69	1.1	0.45	5.6
比較例	Y-9	乳化造粒			0.5/0.5	0.980	0.034	7.2	0.3	4.1	2.15	1.1	0.35	7.3
比較例	Y-10	RX200=1.0	2	250	0.5/0.5	0.961	0.044	7.8	0.7	2.8	1.37	1.1	0.51	8.0
比較例	Y-11	RX200=1.0	2	150	0.5/0.5	0.943	0.038	7.1	0.2	3.2	2.22	1.1	0.35	11.8
比較例	Y-12	RX200=1.0	2	200	0.5/0.5	0.957	0.037	7.4	0.4	3.1	1.65	1.1	0.45	10.2
比較例	Y-13	RX200=1.0	2	300	0.5/0.5	0.972	0.046	8.4	1.6	2.8	1.21	1.1	0.54	7.8
実施例	Y-14	RX200=1.2	1	250	TS500/#90BMS/チタ =0.2/0.5/0.5	0.976	0.038	7.4	0.4	3.1	1.79	1.1	0.41	5.9

【0138】

【表3】

	トナー	前処理 TS500/ #90HMS	熱処理 装置 条件	熱処理 温度	後処理 R974/チタ	円形度		$d_w$ ( $\mu$ m)	$>2d_w$ (重量%)	$<d_w/3$ (個数%)	比表面積	$\rho$	$D/d_w$	付着 応力
						平均 円形度	標準 偏差SD							
比較例	M-1	—	—	—	0.5/0.5	0.943	0.039	7.1	0.1	3.2	2.11	1.1	0.36	14.3
実施例	M-2	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.981	0.026	7.1	0.1	2.8	1.42	1.1	0.54	5.1
比較例	M-3	0.5/1.0	1	150	0.5/0.5	0.945	0.037	7.1	0.1	3.1	1.97	1.1	0.39	7.5
実施例	M-4	0.5/1.0	1	200	0.5/0.5	0.961	0.034	7.1	0.1	2.9	1.46	1.1	0.52	5.4
実施例	M-5	0.5/1.0	1	300	0.5/0.5	0.990	0.018	7.2	0.1	2.7	1.32	1.1	0.57	5.0
実施例	M-6	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.980	0.028	7.2	0.1	2.6	1.45	1.1	0.53	5.3
実施例	M-7	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.41	1.1	0.54	5.6
実施例	M-8	0.5/0.5	1	250	TS500/チタ 0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.69	1.1	0.45	5.6
比較例	M-9	乳化造粒			0.5/0.5	0.980	0.034	7.2	0.3	4.1	2.15	1.1	0.35	7.3
比較例	M-10	RX200=1.0	2	250	0.5/0.5	0.962	0.045	7.8	0.7	2.8	1.37	1.1	0.51	8.0
比較例	M-11	RX200=1.0	2	150	0.5/0.5	0.943	0.038	7.1	0.2	3.2	2.22	1.1	0.35	11.8
比較例	M-12	RX200=1.0	2	200	0.5/0.5	0.957	0.037	7.4	0.4	3.1	1.66	1.1	0.45	10.2
比較例	M-13	RX200=1.0	2	300	0.5/0.5	0.972	0.046	8.4	1.6	2.8	1.21	1.1	0.54	7.8
実施例	M-14	RX200=1.2	1	250	TS500/#90HMS/チタ =0.2/0.5/0.5	0.976	0.038	7.4	0.4	3.1	1.79	1.1	0.41	5.9

[0139]

\*20\*【表4】

	トナー	前処理 TS500/ #90HMS	熱処理 装置 条件	熱処理 温度	後処理 R974/チタ	円形度		$d_w$ ( $\mu$ m)	$>2d_w$ (重量%)	$<d_w/3$ (個数%)	比表面積	$\rho$	$D/d_w$	付着 応力
						平均 円形度	標準 偏差SD							
比較例	C-1	—	—	—	0.5/0.5	0.943	0.039	7.1	0.1	3.2	2.10	1.1	0.36	14.3
実施例	C-2	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.981	0.026	7.1	0.1	2.8	1.42	1.1	0.54	5.1
比較例	C-3	0.5/1.0	1	150	0.5/0.5	0.945	0.037	7.1	0.1	3.1	1.98	1.1	0.39	7.5
実施例	C-4	0.5/1.0	1	200	0.5/0.5	0.961	0.034	7.1	0.1	2.9	1.46	1.1	0.52	5.4
実施例	C-5	0.5/1.0	1	300	0.5/0.5	0.991	0.018	7.2	0.1	2.7	1.31	1.1	0.57	5.0
実施例	C-6	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.981	0.027	7.1	0.1	2.6	1.45	1.1	0.53	5.3
実施例	C-7	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.41	1.1	0.54	5.6
実施例	C-8	0.5/0.5	1	250	TS500/チタ 0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.69	1.1	0.45	5.6
比較例	C-9	乳化造粒			0.5/0.5	0.980	0.034	7.2	0.3	4.1	2.16	1.1	0.35	7.3
比較例	C-10	RX200=1.0	2	250	0.5/0.5	0.960	0.044	7.8	0.7	2.8	1.37	1.1	0.51	8.0
比較例	C-11	RX200=1.0	2	150	0.5/0.5	0.943	0.038	7.1	0.2	3.2	2.21	1.1	0.35	11.8
比較例	C-12	RX200=1.0	2	200	0.5/0.5	0.957	0.037	7.4	0.4	3.1	1.65	1.1	0.45	10.2
比較例	C-13	RX200=1.0	2	300	0.5/0.5	0.972	0.046	8.4	1.6	2.8	1.20	1.1	0.54	7.8
実施例	C-14	RX200=1.2	1	250	TS500/#90HMS/チタ =0.2/0.5/0.5	0.976	0.038	7.4	0.4	3.1	1.79	1.1	0.41	5.9

[0140]

【表5】

	トナー	前処理 TS500/ #90HMS	熱処理 装置 条件	熱処理 温度	後処理 R974/チタスト	円形度		$d_{50}$ ( $\mu$ m)	>2 $d_{50}$ (重量%)	< $d_{50}/3$ (個数%)	比表面積	$\sigma$	D/ $d_{50}$	付着 応力
						平均 円形度	標準 偏差SD							
比較例	Bk-1	—	—	—	0.5/0.5	0.942	0.040	7.1	0.1	3.3	2.10	1.1	0.37	14.3
実施例	Bk-2	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.983	0.026	7.0	0.1	3.0	1.39	1.1	0.54	5.1
比較例	Bk-3	0.5/1.0	1	150	0.5/0.5	0.947	0.036	7.1	0.1	3.3	1.97	1.1	0.39	7.5
実施例	Bk-4	0.5/1.0	1	200	0.5/0.5	0.963	0.036	7.0	0.1	2.8	1.45	1.1	0.54	5.4
実施例	Bk-5	0.5/1.0	1	300	0.5/0.5	0.991	0.017	7.1	0.1	2.6	1.32	1.1	0.58	5.0
実施例	Bk-6	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.980	0.028	7.2	0.1	2.6	1.44	1.1	0.53	5.3
実施例	Bk-7	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	3.0	1.39	1.1	0.55	5.6
実施例	Bk-8	0.5/0.5	1	250	TS500/チタスト 0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.67	1.1	0.46	5.6
比較例	Bk-9	乳化造粒			0.5/0.5	0.981	0.037	7.2	0.4	4.5	2.16	1.1	0.35	7.3
比較例	Bk-10	RX200=1.0	2	250	0.5/0.5	0.97	0.042	8.1	1.1	4.0	1.38	1.1	0.49	8.0
比較例	Bk-11	RX200=1.0	2	150	0.5/0.5	0.943	0.038	7.1	0.2	3.2	2.22	1.1	0.35	11.8
比較例	Bk-12	RX200=1.0	2	200	0.5/0.5	0.957	0.037	7.4	0.4	3.1	1.65	1.1	0.45	10.2
比較例	Bk-13	RX200=1.0	2	300	0.5/0.5	0.972	0.046	8.4	1.6	2.8	1.21	1.1	0.54	7.8
実施例	Bk-14	RX200=1.2	1	250	TS500/#90HMS/チタスト =0.2/0.5/0.5	0.976	0.038	7.4	0.4	3.1	1.79	1.1	0.41	5.9

【0141】図3の構成を有するシステム速度140 m m / s e cに増速したフルカラープリンタ (Color Page ProTMP S : ミノルタ社製) を用いて、表6に示したカラートナーの組み合わせで、各種評価を行った。評価は高温高湿環境 (HH環境) (30℃、85%) 下で行い、中抜けおよび転写効率について行った。なお、評価は10枚複写後 (初期) および5000枚複写後 (耐刷後) において行った。評価方法を以下に示す。また、4種類のトナーは、4つの現像装置に、中間転写ベルト上の層形成順序が下からY、M、C、Bkとなるように装填されている。

【0142】中抜けは、4色重ね刷りによりフルカラー画像 (ジェネラルパターン) を複写し、複写画像を観察することにより評価し、以下のようにランク付けした。なお、転写紙は普通紙ではなくラフペーパーを用いた。

○ : 複写画像上に中抜けは発生しなかった ;  
△ : 複写画像上に中抜けが若干発生しているものの、実用上問題なかった ;  
× : 複写画像上に中抜けが多数発生しており、実用上問題があった。

【0143】転写効率は、マゼンタ単色画像のソリッドパターンを複写し、複写工程における感光体ドラム上のドナー付着量に対する紙上の付着量の割合から評価し、以下のようにランク付けした。

○ : 80%以上 ;  
△ : 70%以上、80%未満 ;  
× : 70%未満。

【0144】以上の評価結果を以下の表6に示す。  
【表6】

	トナー				中抜け色重ね		転写効率	
	Y	M	C	Bk	H/H		H/H	
					初期	耐久後	初期	耐久後
実施例 1	Y-2	M-2	C-2	Bk-2	○	○	○	○
実施例 2	Y-4	M-4	C-4	Bk-4	○	○	○	○
実施例 3	Y-5	M-5	C-5	Bk-5	○	○	○	○
実施例 4	Y-7	M-7	C-7	Bk-7	○	○	○	○
実施例 5	Y-8	M-8	C-8	Bk-8	○	○	○	○
実施例 6	Y-6	M-6	C-6	Bk-6	○	○	○	○
実施例 7	Y-14	M-14	C-14	Bk-14	○	○	○	△
比較例 1	Y-1	M-1	C-1	Bk-1	×	—	×	—
比較例 2	Y-3	M-3	C-3	Bk-3	△	×	×	×
比較例 3	Y-9	M-9	C-9	Bk-9	○	×	○	×
比較例 4	Y-10	M-10	C-10	Bk-10	×	—	×	—
比較例 5	Y-11	M-11	C-11	Bk-11	×	—	×	—
比較例 6	Y-12	M-12	C-12	Bk-12	×	—	×	—
比較例 7	Y-13	M-13	C-13	Bk-13	×	—	×	—

## 【0145】

【発明の効果】本発明により、低速領域だけでなく、高速領域においても良好な画像を形成できる転写性に優れた静電潜像現像用非磁性トナーを提供することができる。本発明のトナーにおいては、良好なトナーの流動性および被転写体への移動性が確保され、転写性が顕著に向上することから、中抜け等の画像ノイズのない良好な画像を提供することができ、画像形成の高速化にも容易に対応することができる。また、帯電の立ち上がり特性が向上し、帯電量分布のシャープ化が達成できることから、帯電不良によるカブリ等のノイズも少なく、画像品位の向上が図れる。さらには、選択現像等の現象（特定の粒径・帯電量のトナーから先に消費されていく現象）等が発生せず、耐刷時においても安定的なトナー品質が確保できる。また、本発明によってなるトナーを用いれば、移動性（現像性、転写性）等の効率が上がる為、マ＊

＊シンの設定条件のウィンドウが広がる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 瞬間的加熱処理を行なうための装置の概略構成図を示す。

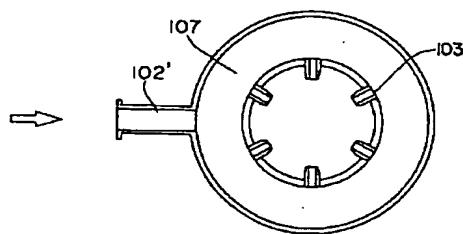
【図2】 図1の装置における試料噴射室の概略水平断面図を示す。

【図3】 一成分フルカラー画像形成装置の概略構成図を示す。

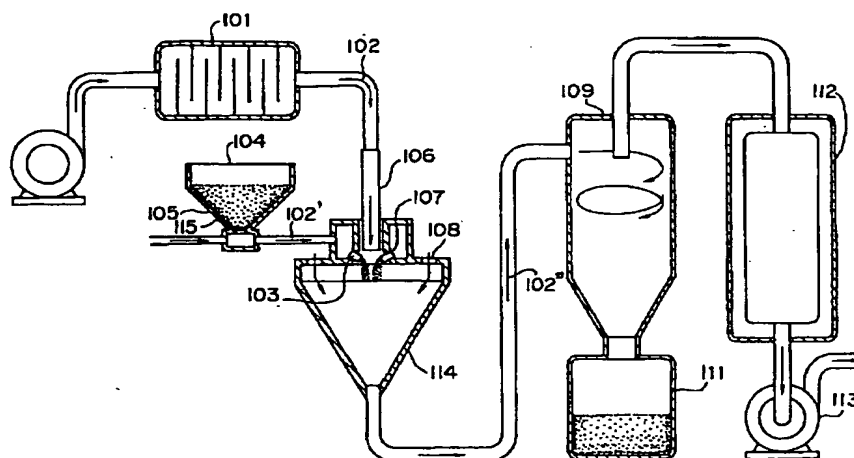
## 【符号の説明】

30 101：熱風発生装置、102、102'、102''：導入管、103：試料噴射ノズル、104：定量供給器、105：トナー粒子、106：熱風噴射ノズル、107：噴射室、108：冷却風導入部、109：サイクロン、111：製品タンク、112：バグフィルター、113：ブロアー。

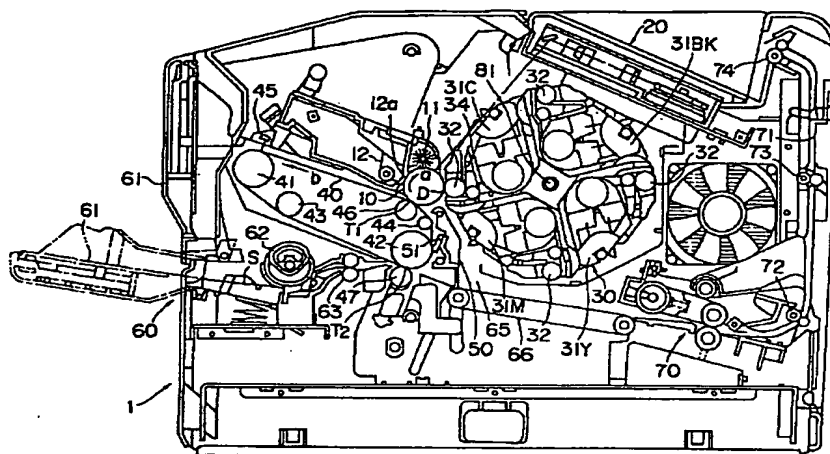
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 安野 政裕  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 筒井 主税  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 福田 洋幸  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内